



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Patentschrift  
⑩ DE 195 15 457 C 1

⑤1 Int. Cl.<sup>8</sup>:  
H 01 M 8/02  
H 01 M 2/08

②1 Aktenzeichen: 195 15 457.8-45  
②2 Anmeldetag: 27. 4. 95  
④3 Offenlegungstag: —  
④5 Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 25. 7. 96

DE 195 15 457 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦3 Patentinhaber:

MTU Motoren- und Turbinen-Union Friedrichshafen  
GmbH, 88045 Friedrichshafen, DE

⑦2 Erfinder:

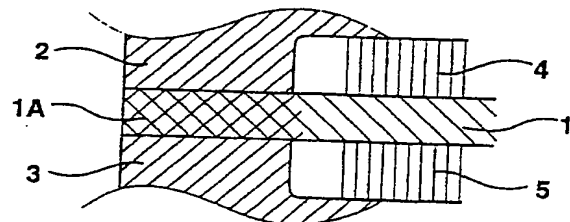
Peterhans, Stefan, Dipl.-Ing., 83646 Bad Tölz, DE

⑤5 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE	37 19 525 A1
DE	29 08 600 A1
DE	24 58 062 A1
US	53 48 661 A
EP	05 60 731 A1
EP	03 60 219 A2
EP	03 31 128 A2
EP	02 73 427 A2

⑤4 Brennstoffzelle

⑤7 Es wird eine Brennstoffzelle mit einer einen Elektrolyten enthaltenden Elektrolytmatrix (1) und auf entgegengesetzten Seiten der Elektrolytmatrix (1) angeordneter Anode (4) und Kathode (5), sowie mit den Gasraum von Anode (4) und Kathode (5) im Randbereich der Brennstoffzelle abdichtenden Dichtungsleisten (2, 3) und einem sich zwischen die Dichtungsleisten (2, 3) erstreckenden Dichtungselement der Elektrolytmatrix (1) zur Abdichtung von deren Randbereich beschrieben, bei der das Dichtungselement (1A) der Elektrolytmatrix (1) durch ein dem in der Elektrolytmatrix (1) enthaltenen Elektrolyten chemisch verwandtes schmelzbares Material gebildet ist, das bei der Arbeitstemperatur der Zelle im wesentlichen fest ist.



DE 195 15 457 C 1

Die Erfindung betrifft eine Brennstoffzelle. Insbesondere betrifft die Erfindung eine Brennstoffzelle mit einer Elektrolyten enthaltenden Elektrolytmatrix, einer auf einer Seite der Elektrolytmatrix angeordneten Anode und einer auf der entgegengesetzten Seite der Elektrolytmatrix angeordneten Kathode, sowie mit den Gasraum der Anode und der Kathode im Randbereich der Brennstoffzelle abdichtenden Dichtungsleisten und einem sich zwischen die Dichtungsleisten erstreckenden Dichtungselement der Elektrolytmatrix zur Abdichtung von deren Randbereich.

Bei einer Brennstoffzelle, insbesondere bei einer Schmelzkarbonatbrennstoffzelle ist eine Elektrolytmatrix zwischen einer Anode und einer Kathode eingebettet. Die Elektrolytmatrix besteht aus einem in einem Matrixmaterial eingebetteten Schmelzelektrolyten, der üblicherweise aus einer Alkalikarbonatschmelze mit den Komponenten  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und  $\text{K}_2\text{CO}_3$  oder/und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  besteht. Die Anode besteht üblicherweise aus einem porösen Nickelmateriale, die Kathode aus mit Lithium dotiertem Nickeloxid. Eine größere Anzahl von durch ein solches Kathoden-Elektrolytmatrix-Anoden-Element gebildeten Brennstoffzellen sind unter gegenseitiger Trennung durch eine sogenannte Bipolarplatte übereinander zu einem Brennstoffzellenstapel zusammengefaßt. Die Bipolarplatten dienen einerseits zur gas-technischen Trennung der von dem Brenngas bzw. dem Kathodengas durchströmten Gasräume von Anode und Kathode unter gleichzeitiger Bildung von entsprechenden Strömungsquerschnitten an der Oberfläche von Kathode und Anode, und andererseits zur elektrischen Kontaktierung von Anode und Kathode mit Hilfe von in der Bipolarplatte enthaltenen Stromkollektoren. Durch die Bipolarplatten sind die Brennstoffzellen in dem Brennstoffzellenstapel elektrisch seriell zusammengeschaltet.

Die im Bereich von Anode und Kathode der Brennstoffzellen gebildeten Gasräume müssen sowohl gegeneinander innerhalb einer Brennstoffzelle, d. h. Anodenraum gegen Kathodenraum, wie auch nach außen hin gasdicht abgeschlossen sein. Die dafür verwendeten Dichtungsmaterialien müssen nicht nur gegenüber den verwendeten Gasen, nämlich dem Brenngas und dem Kathodengas, also einer oxidierenden und einer reduzierenden Atmosphäre beständig sein, sondern auch gegenüber dem Schmelzelektrolyten. Die derzeit bei Schmelzkarbonatbrennstoffzellen am meisten verwendete Art der Abdichtung ist die sogenannte "nasse Dichtung", bei der der ohnehin in der Zelle vorhandene Elektrolyt in einer porösen, meist elastischen Trägerstruktur als Dichtungsmaterial verwendet wird. Vorzugsweise wird dabei die in der Zelle zwischen den Elektroden angeordnete, das Trägermaterial für den Elektrolyten bildende Elektrolytmatrix seitlich über die Elektroden hinaus verlängert und im Randbereich der Zelle als Dichtungslage weitergeführt.

Der Vorteil dieser bekannten Lösung ist ihre fertigungstechnische Einfachheit. Dem stehen aber eine Anzahl von Nachteilen gegenüber, nämlich Elektrolytverluste durch "Kriechen" des Elektrolyten über den Zellrand nach außen; unvollständige elektrische Isolierung der beiden Halbzellen gegeneinander durch die Restleitfähigkeit der Dichtung; Korrosion der Materialteile durch den chemisch aggressiven Schmelzelektrolyten und elektrochemische Korrosionsvorgänge; sowie mechanische Schwachstellen beim Übergang zwischen

dem von den Elektroden umfaßten Bereich der Elektrolytmatrix im Zellinnenraum und dem Randbereich der Zelle.

In der DE 37 19 525 A1 wird ein Dichtungsmaterial hoher Temperatur- und Korrosionsbeständigkeit aus einem säurefesten fluorierten Elastomer aufgezeigt. Das Dichtungsmaterial wird beim Zusammenbau der Brennstoffzelle in dieser angeordnet und dehnt sich beim Aufheizen der Zelle aus, wodurch Unregelmäßigkeiten im Dichtkantenverlauf ausgeglichen werden.

Bei der Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle nach der DE-OS 29 08 600 bildet die Elektrolytmatrix eine nasse Dichtung. Dazu wirkt ein gegenüber den Elektroden vorstehender Rand der Elektrolytmatrix mit Dichtbereichen an Gehäusen zusammen, die die Gasräume für Anode und Kathode bilden. Um eine Korrosion der Kontaktstellen zu verhindern, wird die Oberfläche der metallischen Dichtbereiche mit Aluminium versehen.

Bei der Brennstoffzelle nach der EP 0 560 731 A1 ist die Art der Abdichtung ebenfalls eine sogenannte nasse Dichtung, wobei die Elektrolytmatrix über die Elektroden übersteht und eine Dichtungslage bildet. Um die Elektrodenränder gegen Oxidation zu schützen, werden die Elektroden bei der Herstellung der Zelle mit hohem Druck gegen die Elektrolytmatrix gepreßt, so daß sie darin einsinken und das Elektrolytmaterial sich um die Seitenränder der Elektroden legt.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es eine Brennstoffzelle zu schaffen, bei der die Randabdichtung ähnlich einfach aufgebaut ist wie bei der herkömmlichen nassen Dichtung, die jedoch eine größere mechanische und chemische Stabilität aufweist.

Diese Aufgabe wird gemäß der vorliegenden Erfindung bei einer Brennstoffzelle der vorausgesetzten Art dadurch gelöst, daß das Dichtungselement der Elektrolytmatrix durch ein mit dem in der Elektrolytmatrix enthaltenen Elektrolyten chemisch verwandtes schmelzbares Material gebildet ist, das bei der Arbeitstemperatur der Zelle im wesentlichen fest ist.

Ein wesentlicher Vorteil dieser erfindungsgemäßen Lösung besteht darin, daß Elektrolytverluste durch ein "Kriechen" des Elektrolyten durch den Zellrand nach außen verhindert wird, wobei eine mechanisch feste und gasdichte Abdichtung sichergestellt ist. Dadurch daß für die Abdichtung ein mit dem Elektrolyten chemisch verwandtes Material gewählt wird, können Wechselwirkungen zwischen dem (festen) Dichtungsmaterial und dem (schmelzflüssigen) Elektrolyten hinreichend gering gehalten werden.

Vorzugsweise besteht das Dichtungsmaterial im wesentlichen aus einer der Komponenten des aus einer Mischung bestehenden Elektrolyten, insbesondere aus  $\text{K}_2\text{CO}_3$  oder  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  bei einem durch diese Komponenten gebildeten Schmelzelektrolyten. Hierdurch wird vorteilhafterweise die Herstellung der Zelle wesentlich vereinfacht.

Gemäß einer Weiterbildung der Erfindung besteht das Dichtungsmaterial im wesentlichen aus einer Mischung der Komponenten des Elektrolyten, wobei diese Mischung einen höheren Schmelzpunkt als die Elektrolytmischung im wirksamen Bereich der Elektrolytmatrix zwischen Anode und Kathode hat. Bei der Mischung kann es sich vorzugsweise wiederum um eine Mischung von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  in einem anderen Mischungsverhältnis als im wirksamen Bereich der Elektrolytmatrix handeln. Auch hierdurch wird die Herstellung der Zelle wiederum wesentlich vereinfacht.

Alternativ kann das Dichtungsmaterial ein Glas oder

eine glasartige Substanz sein, die wenigstens eine der Komponenten des Elektrolyten als Mischungsbestandteil enthält. Hierdurch ist die Herstellung einer chemisch besonders stabilen Abdichtung möglich, die gleichzeitig jedoch mit dem Elektrolyten chemisch nahe verwandt ist.

Vorteilhafterweise kann es vorgesehen sein, daß das Dichtungsmaterial bei der Arbeitstemperatur der Brennstoffzelle zähplastisch ist. Hierdurch wird eine besonders gute Abdichtung erreicht.

Gemäß einem Ausführungsbeispiel der Erfindung ist es vorgesehen, daß das Matrixmaterial der Elektrolytmatrix selbst im Randbereich der Brennstoffzelle mit dem Dichtungsmaterial gasdicht getränkt ist. Die Dichtung ist somit einstückig mit der Elektrolytmatrix ausgebildet, was für die Vereinfachung der Herstellung von besonderem Vorteil ist.

Alternativ kann die Dichtung durch eine von der Elektrolytmatrix getrennte Dichtungsleiste gebildet sein, die aus einem mit dem Dichtungsmaterial getränkten Matrixmaterial besteht. Der Vorteil hiervon ist, daß Dichtungsleiste und Elektrolytmatrix voneinander getrennt und damit unabhängig hergestellt werden können.

Eine weitere konstruktive Vereinfachung des Zellaufbaus ergibt sich, wenn die Anode und/oder Kathode zusammen mit der Elektrolytmatrix 1 bis in den Randbereich der Brennstoffzelle geführt sind und im Randbereich der Brennstoffzelle mit dem Dichtungsmaterial gasdicht getränkt sind. Dadurch ist es vorteilhafterweise möglich, die Elektroden und die Elektrolytmatrix als Paket bis in den Randbereich der Brennstoffzelle zu führen und damit direkt abzudichten. Insbesondere entfällt eine mechanische Unstetigkeitsstelle, die eine Schwachstelle beim Übergang zwischen dem von den Elektroden umfaßten Bereich der Elektrolytmatrix und deren Randbereich ergibt.

Gemäß einem Aspekt der Erfindung wird das Dichtungsmaterial bei höherer Temperatur schmelzflüssig in den Randbereich der Zelle eingebracht und ist bei der Arbeitstemperatur der Brennstoffzelle fest oder zähflüssig.

Im Folgenden werden Ausführungsbeispiele der Erfindung anhand der Zeichnung erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 im Querschnitt eine Teilansicht des Randes der Brennstoffzelle mit einer Abdichtung gemäß einem ersten Ausführungsbeispiel der Erfindung;

Fig. 2 und 3 im Querschnitt eine Ansicht eines Teils des Randes der Brennstoffzelle mit einer Abdichtung gemäß einem zweiten und einem dritten Ausführungsbeispiel der Erfindung;

Fig. 4 im Querschnitt eine Ansicht eines Teils des Randes einer Brennstoffzelle mit einer Abdichtung gemäß dem Stand der Technik.

Fig. 4 zeigt im Querschnitt den Rand einer Brennstoffzelle mit einer Abdichtung der Gasräume von Anode und Kathode gemäß dem Stand der Technik.

Eine Elektrolytmatrix 1, die durch ein mit einem Schmelzelektrolyten getränktes Matrixmaterial gebildet ist, ist zwischen einer Anode 4 und einer Kathode 5 angeordnet, durch welche jeweils ein anodenseitiger Gasraum bzw. ein kathodenseitiger Gasraum gebildet ist. Die Gasräume der Anode 4 und der Kathode 5 sind im Randbereich der Brennstoffzelle jeweils nach außen durch Dichtungsleisten 2, 3 abgedichtet. Diese Dichtungsleisten können von Anode und Kathode getrennt vorgesehen oder Bestandteil der betreffenden Elektrode sein. Bei der in Fig. 4 gezeigten Art der Abdichtung

nach dem Stand der Technik wird der in der Zelle vorhandene Schmelzelektrolyt in der Elektrolytmatrix als sogenannte "nasse Dichtung" verwendet, indem die Elektrolytmatrix über die Elektroden hinaus seitlich verlängert und in dem Randbereich der Zelle als Dichtungslage weitergeführt wird.

Fig. 1 zeigt im Querschnitt eine Ansicht des Zellrandes einer Brennstoffzelle mit einer Abdichtung gemäß einem ersten Ausführungsbeispiel der Erfindung. Auch hier ist eine Elektrolytmatrix 1 zwischen einer Anode 4 und einer Kathode 5 eingebettet, wobei durch Anode und Kathode wiederum jeweilige anodenseitige und kathodenseitige Gasräume gebildet werden. Die Gasräume von Anode 4 und Kathode 5 sind wiederum durch Dichtungsleisten 2 und 3 im Randbereich der Zelle nach außen abgedichtet. Ähnlich wie bei der in Fig. 4 gezeigten bekannten Art der Abdichtung ist die Elektrolytmatrix wiederum über Anode 4 und Kathode 5 seitlich nach außen verlängert, jedoch ist die Elektrolytmatrix 1 in diesem ein Dichtungselement 1A bildenden Randbereich mit einem Material getränkt, das von dem Material des Schmelzelektrolyten innerhalb des wirksamen Bereichs der Elektrolytmatrix zwischen Anode 4 und Kathode 5 verschieden, jedoch mit diesen chemisch verwandt ist. Dieses Dichtungsmaterial ist ein schmelzbares Material, das bei erhöhter Temperatur schmelzflüssig ist, um die Elektrolytmatrix 1 damit tränken zu können, bei der Arbeitstemperatur der Brennstoffzelle aber ist es im wesentlichen fest, worunter ein fester oder zähflüssiger bzw. zähplastischer Zustand verstanden werden soll, im Gegensatz zu dem schmelzflüssigen Zustand des Schmelzelektrolytmaterials im wirksamen Bereich der Elektrolytmatrix.

Wenn zum Beispiel der Schmelzelektrolyt in der Elektrolytmatrix eine eutektische Mischung aus  $K_2CO_3$  und  $Li_2CO_3$  ist, wird als Dichtungsmaterial im Randbereich z. B. reines  $K_2CO_3$  oder reines  $Li_2CO_3$  verwendet oder eine Mischung aus beiden Komponenten, die jedoch im Gegensatz zu der Mischung im wirksamen Bereich der Elektrolytmatrix einen höheren Schmelzpunkt hat, so daß sie bei der Arbeitstemperatur der Brennstoffzelle im wesentlichen fest ist.

Fig. 2 zeigt im Querschnitt eine Ansicht des Randes der Brennstoffzelle mit einer Abdichtung gemäß einem zweiten Ausführungsbeispiel der Erfindung. Hierbei ist wiederum eine Elektrolytmatrix 1 zwischen einer Anode 4 und einer Kathode 5 unter Bildung jeweiliger Gasräume angeordnet, wobei die Gasräume von Anode und Kathode nach außen durch Dichtungsleisten 2 und 3 abgedichtet sind. Ähnlich wie bei der herkömmlichen Art der Abdichtung gemäß Fig. 4 erstreckt sich die Elektrolytmatrix 1 mit dem von dem Schmelzelektrolyten getränkten Matrixmaterial zu einem Teil auch zwischen die beiden Dichtungsleisten 2 und 3. Die eigentliche Randabdichtung ist jedoch durch ein von der Elektrolytmatrix 1 getrenntes Dichtungselement 1B gebildet, das aus einem Matrixmaterial besteht, welches von einem mit dem in der Elektrolytmatrix 1 enthaltenen Elektrolyten chemisch verwandten schmelzbaren Material getränkt ist, das bei der Arbeitstemperatur der Zelle im wesentlichen fest ist, ähnlich dem Dichtungselement 1A bei dem in Fig. 1 gezeigten Ausführungsbeispiel. Wie auch im Falle des ersten Ausführungsbeispiels kann das Dichtungsmaterial des Dichtungselements 1B entweder im wesentlichen aus einer der Komponenten des Schmelzelektrolyten bestehen, oder aus einer Mischung der Komponenten des Elektrolyten, jedoch mit einem solchen Mischungsverhältnis, daß der Schmelzpunkt hö-

her ist als der der Elektrolytmischung im wirksamen Bereich der Elektrolytmatrix 1 zwischen Anode 4 und Kathode 5 und der über der Arbeitstemperatur der Brennstoffzelle liegt, oder das Dichtungsmaterial kann durch ein Glas oder eine glasartige Substanz gebildet sein, die wenigstens eine der Komponenten des Elektrolyten als Mischungsbestandteil enthält.

Gemäß einem weiteren, in Fig. 3 dargestellten Ausführungsbeispiel der Erfindung können die Anode 4 und die Kathode 5 zusammen mit der Elektrolytmatrix 1 als Paket bis in den Randbereich der Brennstoffzelle geführt und unter Ausbildung von Dichtungselementen oder Dichtungsleisten 4A und 5A direkt abgedichtet sein. Zur Abdichtung der Gasräume von Anode 4 und Kathode 5 sind die Poren derselben im Randbereich der Brennstoffzelle mit dem Dichtungsmaterial getränkt und dadurch gasdicht gemacht, so daß die Dichtungselemente bzw. Dichtungsleisten 4A und 5A zu einem einstückigen Bestandteil von Anode 4 bzw. Kathode 5 werden. Hierdurch entfällt die mechanische Unstetigkeitsstelle, wie sie im herkömmlichen Falle durch die Verlängerung der Elektrolytmatrix über die Elektroden hinaus entsteht.

le zähplastisch ist.

8. Brennstoffzelle nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Matrixmaterial der Elektrolytmatrix (1) im Randbereich der Brennstoffzelle mit dem Dichtungsmaterial gasdicht getränkt ist.

9. Brennstoffzelle nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Anode (4) und/oder Kathode (5) zusammen mit der Elektrolytmatrix (1) bis in den Randbereich der Brennstoffzelle geführt sind und im Randbereich der Brennstoffzelle mit dem Dichtungsmaterial gasdicht getränkt sind, wodurch den Gasraum von Anode (4) und Kathode (5) abdichtende Dichtungsleisten oder Dichtungselemente (4A, 5A) entstehen.

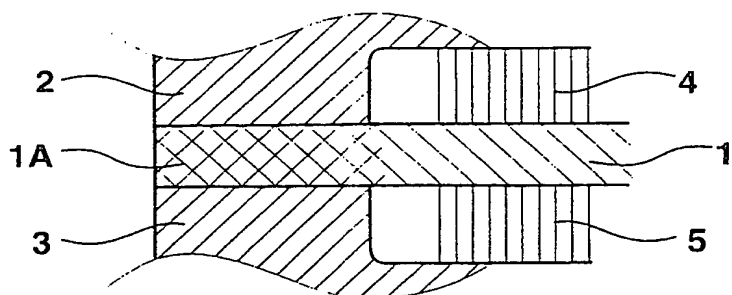
10. Brennstoffzelle nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Dichtungsmaterial bei höherer Temperatur schmelzflüssig in den Randbereich eingebracht und bei der Arbeitstemperatur der Brennstoffzelle fest oder zähflüssig ist.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

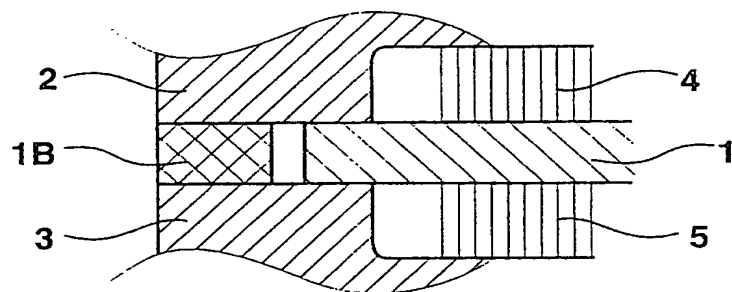
#### Patentansprüche

1. Brennstoffzelle mit einer einen Elektrolyten enthaltenden Elektrolytmatrix (1), einer auf einer Seite der Elektrolytmatrix (1) angeordneten Anode (4) und einer auf der entgegengesetzten Seite der Elektrolytmatrix (1) angeordneten Kathode (5), sowie mit den Gasraum der Anode (4) und der Kathode (5) im Randbereich der Brennstoffzelle abdichtenden Dichtungsleisten (2, 3) und einem sich zwischen die Dichtungsleisten (2, 3) erstreckenden Dichtungselement der Elektrolytmatrix (1) zur Abdichtung von deren Randbereich, dadurch gekennzeichnet, daß das Dichtungselement (1A, 1B) der Elektrolytmatrix (1) durch ein dem in der Elektrolytmatrix (1) enthaltenen Elektrolyten chemisch verwandtes schmelzbares Material gebildet ist, das bei der Arbeitstemperatur der Zelle im wesentlichen fest ist.
2. Brennstoffzelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Dichtungsmaterial im wesentlichen aus einer der Komponenten des aus einer Mischung bestehenden Elektrolyten besteht.
3. Brennstoffzelle nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Dichtungsmaterial aus  $K_2CO_3$  oder  $Li_2CO_3$  besteht.
4. Brennstoffzelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Dichtungsmaterial im wesentlichen aus einer Mischung der Komponenten des Elektrolyten besteht, die einen höheren Schmelzpunkt als die Elektrolytmischung im wirksamen Bereich der Elektrolytmatrix (1) zwischen Anode (4) und Kathode (5) hat.
5. Brennstoffzelle nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Dichtungsmaterial aus einer Mischung aus  $K_2CO_3$  und  $Li_2CO_3$  besteht.
6. Brennstoffzelle nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Dichtungsmaterial ein Glas oder eine glasartige Substanz verwendet wird, die wenigstens eine der Komponenten des Elektrolyten als Mischungsbestandteil enthält.
7. Brennstoffzelle nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Dichtungsmaterial bei der Arbeitstemperatur der Brennstoffzelle

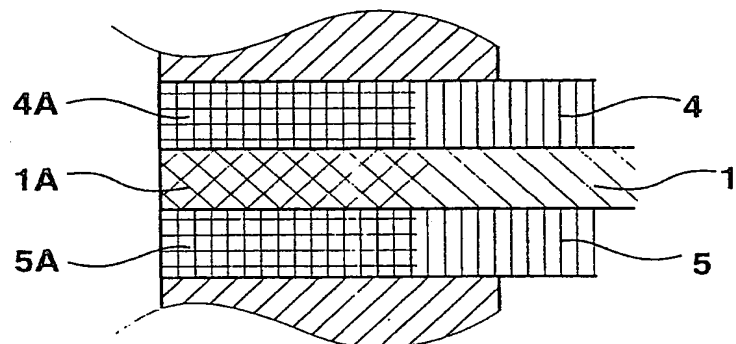
**Fig. 1**



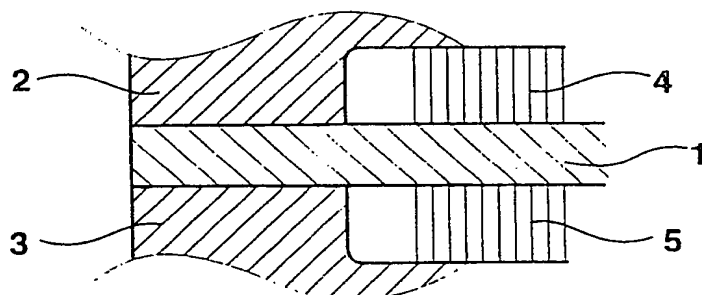
**Fig. 2**



**Fig. 3**



**Fig. 4**



**Stand der Technik**

BEST AVAILABLE COPY

- Leerseite -